

49. E. Laves: Ueber Orthothioameisensäureäther und verwandte Körper, sowie über deren Oxydationsproducte.

(Eingegangen am 27. Januar.)

In einer vorläufigen Mittheilung ¹⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Oxydation des Orthothioameisensäurephenyläthers, $\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ zunächst das Disulfonsulfid, $\text{CH} \begin{matrix} \diagup (\text{S}_6\text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ gebildet wird, welches

wie das von Fromm ²⁾ beschriebene Disulfonsulfid, $\text{CH} \begin{matrix} \diagup (\text{SC}_6\text{H}_5) \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ eine schwache Säure darstellt und ein leicht bewegliches Wasserstoffatom enthält.

Es war zu erwarten, dass durch weitere Oxydation ein Trisulfon, $\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ entstände, welches eine starke Säure sein musste, analog dem von Fromm ³⁾ dargestellten Trisulfon, $\text{CH} \begin{matrix} \diagup (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$.

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt und weiter gezeigt, dass die Oxydation des Aethyläthers anders verläuft als die des Phenyläthers.

Auch den Orthothioameisensäureäthern verwandte Verbindungen, wie die Orthothioessigsäureäther und Orthothiobenzoësäureäther zeigen bei der Oxydation bemerkenswerthe Unterschiede unter einander, so dass das Studium dieser Prozesse, welches ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann unternommen habe, zu einer grossen Zahl verschiedenartiger Körper geführt hat.

Oxydation des Orthothioameisensäurephenyläthers.

Durch einige kleine Abänderungen der früher geschilderten Oxydation ⁴⁾ dieses Körpers gelang es, die Ausbeute an Disulfonsulfid nahezu auf das Doppelte zu erhöhen.

Man verfährt in folgender Weise:

Der in wenig Benzol gelöste Orthothioameisensäureäther wird mit einer abgekühlten Mischung gleicher Theile 5procentiger Permanganatlösung und 2procentiger Schwefelsäure unter beständigem Schütteln nach und nach versetzt, bis von Neuem zugesetztes Permanganat nicht mehr entfärbt wird; Erwärmen ist zu vermeiden. Sodann löst man das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch Zusatz von schwef-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1416.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 166.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ loc. cit.

liger Säure, wobei das in Wasser unlösliche Oxydationsproduct als weisser krystallinischer Niederschlag zurückbleibt. Derselbe wird gesammelt, ausgewaschen und getrocknet; durch Lösen in wenig Chloroform und Ausfällen durch Zusatz von Aether wird er rein vom Schmelzpunkt 176° erhalten.

Das Disulfonsulfid ist in Natronlauge leicht löslich, beim Kochen auch in Natriumcarbonat und wird durch Säuren vollständig wieder ausgefällt

Das Wasserstoffatom der Methenylgruppe lässt sich leicht durch Alkyl austauschen, wie früher (loc. cit.) gezeigt wurde; dagegen nicht durch Halogene.

Durch Kochen mit weingeistiger Natronlauge und Benzolsulfocchlorid, erhielt man anstatt des erwarteten Trisulfonsulfids, $C \begin{matrix} (SO_2 C_6 H_5)_3 \\ (S C_6 H_5)_2 \end{matrix}$, Diphenylsulfonmethan neben Phenyldisulfid. Es war also die Sulfidgruppe abgespalten und Wasserstoff dafür eingetreten. Der grösste Theil des Disulfids aber erlitt weitgehende Zersetzung, wie es auch bei längerer Einwirkung von alkoholischer Natronlauge allein der Fall ist.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf das Disulfonsulfid sehr heftig oxydirend ein, unter Bildung eines stickstoffhaltigen Körpers vom Schmelzpunkt 160° .

Dagegen wird vermittelt Permanganat und Natronlauge das Disulfonsulfid zu Trisulfon oxydirt. Um hierbei gute Ausbeuten zu erzielen, führt man die Oxydation am besten so aus, dass durch die alkalische Lösung des Disulfonsulfids beständig Kohlensäure geleitet wird, während aus einem Scheidetrichter langsam das Oxydationsgemisch zufließt; dasselbe besteht aus gleichen Theilen einer 5procentigen Permanganatlösung und 3procentiger Natronlauge. Schwaches Erwärmen befördert die Oxydation und führt sie in ein bis zwei Tagen zu Ende.

Um das Trisulfon zu gewinnen, wird die entfärbte Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein getrennt, schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande extrahirt man mit siedendem Alkohol das Trisulfon, welches behufs weiterer Reinigung nach dem Verjagen des Alkohols in wenig Chloroform gelöst und durch Zusatz von Aether gefällt wird. Aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt stellt es weisse, rhombische Tafeln dar (vom Schmelzpunkt 215°), welche durch langsames Verdunstenlassen einer Chloroformlösung als wohlausgebildete Krystalle erhalten wurden.

Analyse:

- I. 0.213 g Substanz gaben 0.075 g Wasser = 3.91 pCt. Wasserstoff und 0.4013 g Kohlensäure = 51.8 pCt. Kohlenstoff.

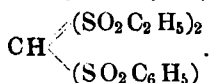
- II. 0.0685 g Substanz gaben 0.111 g BaSO₄ = 22.24 pCt. Schwefel.
 III. 0.1124 g Substanz gaben 0.1822 g BaSO₄ = 22.26 pCt. Schwefel.

Ber. für CH(SO ₂ C ₆ H ₅) ₃		Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	52.2	51.8	—	—	
H	3.7	3.91	—	—	›
S	22.08	—	22.24	22.26	›
O	22.02	—	—	—	›
100.00.					

Das Trisulfon ist in Alkohol und in Chloroform leicht löslich, schwieriger in Wasser; in Benzol, Aether und Petroläther ist es so gut wie unlöslich.

Auf Grund der Löslichkeit des Trisulfons in Wasser ist es leicht, etwa vorhandenes Disulfonsulfid — falls nämlich die Oxydation nicht zu Ende geführt sein sollte — zu entfernen; dasselbe wird beim Ansäuern der alkalischen Lösung ausgefällt.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Triphenylsulfonmethan die grösste Aehnlichkeit mit dem von Fromm¹⁾ dargestellten gemischten Trisulfon, dem Diäthylsulfonphenylsulfonmethan,



Gleich diesem ist es eine Säure, welche mit Metallen gut krystallisirende Salze bildet. Das Natriumsalz ist in Wasser ungemein leicht löslich, wird aber durch Zusatz von Alkohol zu einer concentrirten Lösung gefällt.

Das Trisulfon röthet, in Wasser gelöst, Lakmuspapier, zersetzt kohlen saure Salze, beim Kochen selbst essigsäure Salze.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; ja, es kann daraus umkrystallisirt werden.

Das Wasserstoffatom des Methanrestes ist auch hier leicht beweglich; es kann durch Alkyl, durch Chlor und Brom — nicht aber durch Jod — ersetzt werden. Bei allen diesen Substitutionen geht natürlich der saure Charakter des Trisulfons verloren.

Das Kaliumsalz, CK(SO₂C₆H₅)₃, wird dargestellt durch Lösen des Trisulfons in der berechneten Menge 15 pCt. heisser Kalilauge. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Salzes aus, welcher durch Umkrystallisiren aus 30 procentigem Alkohol in kleinen Täfelchen erhalten wird.

Analyse:

0.375 g Substanz gaben 0.0818 g K₂SO₄.

Ber. für CK(SO ₂ C ₆ H ₅) ₃		Gefunden
Kalium	7.88	8.23 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 156.

Das Baryumsalz, $\text{Ba}[\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, wird in rhombischen Tafeln erhalten durch Kochen einer heiss gesättigten Trisulfonlösung mit überschüssigem Baryumcarbonat, Filtriren und schnelles Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten wird das Baryumsalz aus der Lösung grösstentheils ausgeschieden, dessen Baryumgehalt = 13.9 pCt. Baryum gefunden wurde, während die Formel: $\text{Ba}[\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ 13.7 pCt. Baryum verlangt.

Silbersalz, $\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Man löst Trisulfon in wenig heisser Natronlauge und fügt Silbernitratlösung (1 : 4) im Ueberschuss hinzu. Sodann saugt man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit wenig Wasser nach und kocht ihn mit Wasser aus. Hierbei geht das Silbersalz des Trisulfons in Lösung. — Die Darstellung dieses Salzes gelang auffallender Weise nicht durch Kochen der wässrigen Trisulfonlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, auch nicht bei Gegenwart von etwas Ammoniak. — Das Silbersalz bildet glasglänzende, dicke, bis centimeterlange Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind; durch Einwirkung des Lichtes färben sie sich schnell schwarz.

0.2568 g Substanz gaben 0.069 g AgCl.

Ber. für $\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden
Ag 20.1	19.8 pCt.

Keines der drei analysirten Salze enthält Krystallwasser.

Die Substitution des typischen Wasserstoffatoms im Trisulfon durch Chlor und Brom tritt sowohl in wässriger als auch in Chloroformlösung unter Freiwerden von Halogenwasserstoff ein; die Ausbeuten sind quantitativ.

Triphenylsulfonchlormethan, $\text{CCl}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Leitet man Chlorgas in eine kalte, wässrige Trisulfonlösung, so fällt ein weisses, amorphes Pulver aus vom Schmelzpunkt 260° , das in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

Es wurde der Chlor- und der Schwefelgehalt dieses Productes bestimmt:

0.1374 g Substanz gaben 0.0412 g Chlorsilber = 7.42 pCt. Chlor.

0.1374 g Substanz gaben 0.2065 g Baryumsulfat = 20.64 pCt. Schwefel.

Ber. für $\text{CCl}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden
Cl 7.54	7.42 pCt.
S 20.42	20.64 „

Das chlorirte Trisulfon ist gegen Alkalien sehr beständig, so dass es erst durch stundenlanges Kochen mit concentrirter Natronlauge zersetzt wird; anders bei Gegenwart von Weingeist oder Mercaptan. Hier erfolgt die Zersetzung durch Alkalien leicht, indem Trisulfon

zurückgebildet wird, ein Theil der Substanz aber in Benzolsulfonsäure und Kohlensäure zerfällt¹⁾.

Bei der Spaltung von 5 g des Chlorids mit Natronlauge und Alkohol wurden 3.28 g freies Trisulfon wiedergewonnen (als Chlorid bestimmt). Die Gegenwart der Benzolsulfonsäure wurde in der vom Trisulfon befreiten Flüssigkeit nachgewiesen. Sie wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Phosphorpentachlorid gemischt. Das hierdurch entstandene braune Oel, Benzolsulfochlorid, wurde durch Kochen mit Ammoniak in Benzolsulfamid übergeführt, welches in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 149° erhalten wurde.

Es wird also das Halogen bei der Verseifung nicht, wie man erwarten sollte, durch Hydroxyl ersetzt, sondern durch Wasserstoff; der hierdurch frei werdende Sauerstoff zerstört durch oxydative Spaltung einen Theil des Trisulfons.

Triphenylsulfonbrommethan: $\text{CBr}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Auf Zusatz von Bromwasser zu einer kalten wässrigen Trisulfonlösung scheidet sich ein amorpher, weisser Niederschlag ab, welcher ebenso schwer löslich ist wie das Chlorid. Das Bromid schmilzt bei 255° unter stürmischer Zersetzung; auch tritt schon Zersetzung der Substanz ein, ehe sie geschmolzen ist, indem sie sich dunkel färbt.

Gegen Alkalien ist das Bromid unbeständig, indem es schon beim Aufkochen mit wässriger Natronlauge vollständig zersetzt wird in der Weise wie beim Chlorid angegeben wurde.

Das Bromproduct ist somit sehr viel weniger beständig als das Chlorproduct und so erklärt es sich, dass die Darstellung des Jodids überhaupt nicht gelang.

Die Analyse des Bromids ergab folgende Werthe:

- I. 0.2775 Substanz gaben 0.0799 Wasser = 3.2 Wasserstoff und 0.4487 Kohlensäure = 44.1 pCt. Kohlenstoff.
 II. 0.0731 Substanz gaben 0.0262 Bromsilber = 15.26 pCt. Brom und 0.0991 Baryumsulfat = 18.6 pCt. Schwefel.

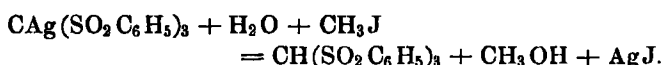
Ber. für $\text{CBr}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$		Gefunden		
		I.	II.	
C	44.28	44.1	—	pCt.
H	2.91	3.2	—	»
S	18.68	—	18.6	»
Br	15.53	—	15.26	»
O	18.60	—	—	»
	<hr/>			
	100.00.			

¹⁾ Aehnliche Beobachtungen hat Fromm bei der Zersetzung von Disulfonbromiden: $\text{CBr}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gemacht, s. Ann. Chem. Pharm. 253, 141.

Triphenylsulfonmethylemethan, $\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Um das saure Wasserstoffatom des Triphenylsulfonmethans durch Methyl zu ersetzen, wurde das Trisulfon in halbalkoholischer Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl sowohl am Rückflusskühler lange Zeit gekocht als auch mehrere Tage im geschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, ohne dass Reaction eintrat. Erst durch anhaltendes Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 115° im Rohr wurden geringe Mengen einer in Natronlauge unlöslichen Substanz gebildet, welche durch den Schmp. 182° als Methylproduct des Trisulfons erkannt wurde, nachdem ich dasselbe in grösserer Menge nach andern Methoden dargestellt hatte (s. unten).

Versuche mit dem Silbersalz des Trisulfons und Jodmethyl führten ebensowenig zum Ziel; es wurde wohl Jodsilber in reichlichen Mengen ausgeschieden, Methylirung fand aber nicht statt, so dass augenscheinlich die Reaction im Sinne folgender Gleichung verlief:



Auch die Methode, welche ich bei Darstellung des Diäthylsulfonphenylsulfonmethylemethan, $\text{CH}_3\text{C} \begin{cases} (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \end{cases}$ angewandt hatte, erwies sich im vorliegenden Falle als wenig brauchbar; dieses Methylproduct war durch Oxydation des methylirten Disulfonsulfids erhalten worden. Da aber eine Trennung der Methylproducte vom Trisulfon und vom Disulfonsulfid¹⁾ hier nicht möglich war, musste die Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure vollständig zu Ende geführt werden, was nur mit sehr grossem Verlust an Substanz zu erreichen war. Immerhin wurde soviel Substanz gewonnen, um eine Analyse ausführen zu können.

- I. 0.271 Substanz gaben 0.4237 Kohlensäure = 53.68 pCt. Kohlenstoff
und 0.1076 Wasser = 4.41 pCt. Wasserstoff.
II. 0.0763 Substanz gaben 0.1195 Baryumsulfat = 21.52 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $\text{CH}_3\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	53.33	53.68	—	›
H	4.00	4.41	—	›
S	21.34	—	21.52	›
O	21.33	—	—	›
	100.00			

Die Darstellung grösserer Mengen des Methylproductes wurde nach einer andern, im Folgenden näher beschriebenen Methode ausgeführt.

¹⁾ Laves, diese Berichte XXIII, 1416.

Ueber die Einwirkung von Methylchloroform und von Benzotrichlorid auf Mercaptane.

Der Orthothiophenyllessigsäureäther: $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ entsteht dadurch, dass drei Mol. Phenylmercaptan, in überschüssiger 20procentiger Natronlauge gelöst, mit 2 Mol. Methylchloroform am Rückflusskühler drei Tage lang gekocht werden. Die Reaction erfolgt langsamer als bei Anwendung von Chloroform; die Ausbeute an Aether ist nahezu quantitativ.

Beim Erkalten des Reaktionsgemisches erstarrt die untere Schicht zu einer gelblichen Krystallmasse; die darüber befindliche wässerige Schicht wird entfernt, falls sie frei von Mercaptan ist. Der zurückbleibende Aether wird mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch er in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 71.5° erhalten wird.

Die Analyse lieferte folgende, dem Orthothiophenyllessigsäureäther entsprechende Werthe:

- I. 0.2522 g Substanz gaben 0.1251 g Wasser = 5.51 pCt. Wasserstoff und 0.6305 g Kohlensäure = 67.91 pCt. Kohlenstoff.
 II. 0.1297 g Substanz gaben 0.2417 g Baryumsulfat = 27.01 pCt. Schwefel.

Ber. für $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	67.8	67.91	— pCt.
H	5.1	5.51	— „
S	27.1	—	27.01 „
100.00.			

Die Krystalle sind in Chloroform, Aether, Benzol und in heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol und in Wasser unlöslich. Erhitzt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt die für Thiophenol charakteristische violette Färbung auf; concentrirte Salpetersäure wirkt heftig oxydirend ein. Durch verdünnte Säuren aber wird der Orthothiophenyllessigsäureäther nicht angegriffen, auch nicht durch Alkalien.

Triphenylsulfonmethylmethan,
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$,

erhält man in quantitativer Ausbeute durch Oxydation des Trithioäthers. — Die Darstellung dieses Trisulfons auf anderem Wege gelingt nur sehr schwierig, wie oben bereits gezeigt ist. — Man löst 10.0 g bis 20.0 g des Aethers in wenig Benzol und fügt unter beständigem Schütteln in kleinen Portionen eine eiskalte Mischung gleicher Theile Permanganatlösung (5 pCt.) und Schwefelsäure (2 pCt.) hinzu, bis Permanganat nicht mehr reducirt wird. Löst man darauf den ausgeschiedenen Braunstein in schwefliger Säure, so bleibt eine schmutzig

weisse Masse zurück, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird in weissen glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 182°.

Analyse:

- I. 0.3368 g Substanz gaben 0.132 g Wasser = 4.35 pCt. Wasserstoff und 0.6547 g Kohlensäure = 53.1 pCt. Kohlenstoff.
 II. 0.1166 g Substanz gaben 0.1808 g Baryumsulfat = 21.3 pCt. Schwefel.

Ber. für $\text{CH}_3\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	53.33	53.1	—	›
H	4.00	4.35	—	›
S	21.34	—	21.3	›
O	21.33	—	—	›
100.00.				

Das Trisulfon ist in Wasser unlöslich, ebenso in Alkalien, da ein saures Wasserstoffatom nicht vorhanden ist. Leicht löslich ist es in Chloroform und kann, analog den übrigen Trisulfonen, durch Zusatz von Aether aus dieser Lösung gefällt werden.

Gegen Alkalien und Säuren ist das Trisulfon äusserst beständig; löst man es in concentrirter Schwefelsäure oder in Eisessig, so wird es durch Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt. Zersetzung, und zwar oxydative Spaltung erleidet es dagegen durch Einwirkung von Alkalien mit Permanganat in der Wärme. Als Spaltungsproduct treten Benzolsulfonsäure und Essigsäure auf; erstere wurde in das charakteristische Benzolsulfamid übergeführt, letztere mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol in Essigäther.

Erhitzt man Aethylmercaptan, Natronlauge und Methylchloroform in Druckflaschen mehrere Tage auf 100°, so erhält man Orthothioäthyllessigsäureäther, ein braunes, übelriechendes Oel, $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$. Dasselbe wird vermittelst Permanganat und Schwefelsäure zu dem entsprechenden Trisulfon oxydirt: $\text{CH}_3\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, worüber an anderer Stelle berichtet wurde.¹⁾ Hier findet also Abspaltung einer Sulfidgruppe nicht statt, wie es bei der Oxydation des Orthothioameisensäureäthyläthers der Fall ist. Das Trisulfon krystallisirt in glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 140°, welche ausser in Chloroform und Alkohol auch in heissem Wasser ziemlich löslich sind; gegen Alkalien und Säuren ist es sehr beständig.

In analoger Weise wie auf Chloroform und Methylchloroform liess man Mercaptan und Alkali auf Benzotrichlorid einwirken, um Orthothioäther zu erhalten und durch deren Oxydation Trisulfon.

¹⁾ Laves, Archiv der Pharmacie 1891, Heft 6.

Die Versuche ergaben, dass entsprechend der lockern Bindung der Chloratome im Benzotrichlorid theilweise Reduction stattfindet, bevor die Halogene durch Sulfidreste substituirt werden, so dass einheitliche Reactionsproducte durchaus nicht gebildet werden.

Durch tagelanges Erhitzen von Phenyl- resp. Aethylmercaptan mit Natronlauge und Benzotrichlorid in Druckflaschen auf 115° erhielt man zähe bräunliche Oele, aus denen Orthothiobenzoësäureäther nicht isolirt werden konnten. Durch die Oxydation dieser Oele wurden Trisulfone nicht gebildet, wohl aber Disulfone in geringer Ausbeute. Demnach muss man annehmen, dass Orthothiobenzoësäureäther nicht vorlagen, sondern dass Benzotrichlorid erst zu Benzalchlorid reducirt wurde, und dass sodann Mercaptalbildung statt hatte.

Benzylidendiphenylsulfon, $C_6H_5CH(SO_2C_6H_5)_2$. Oxydirt man das ölige Reactionsproduct aus Phenylmercaptan, Natronlauge und Benzotrichlorid unter schwachem Erwärmen mit Permanganat und Schwefelsäure und löst den ausgeschiedenen Braunstein in schwefeliger Säure, so hinterbleibt eine weissliche Masse, die vorzugsweise aus Phenyldisulfid besteht. Man extrahirt dieselbe mit Natronlauge, wobei Disulfon und Benzoësäure in Lösung gehen, und fällt das erstere wieder vermittelt Kohlensäure. Das Disulfon wird sodann getrocknet und mit Aether gewaschen; aus Alkohol umkrySTALLISIRT, stellt es kleine weisse Nadeln vom Schmp. 262° dar, deren Analyse folgende Werthe ergab:

- I. 0.197 g Substanz gaben 0.4408 g Kohlensäure = 61.03 pCt. Kohlenstoff
und 0.0833 g Wasser = 4.7 pCt. Wasserstoff.
II. 0.0985 g Substanz gaben 0.1256 Baryumsulfat = 17.5 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_6H_5CH(SO_2C_6H_5)_2$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 61.3	61.03	—	›
H 4.3	4.7	—	›
S 17.2	—	17.5	›
O 17.2	—	—	›
100.00 pCt.			

Das Benzylidendiphenylsulfon zeigt nur schwach saure Eigenschaften, insofern es in Alkalien schwer löslich ist, es gelang auch bei diesem Disulfon nicht mehr, das saure Wasserstoffatom durch Halogen zu ersetzen, eine Eigenschaft, welche sonst den Disulfonen der Allgemeinformel: $RCH(SO_2R)_2$ zukommt¹⁾. Gleich den anderen Disulfonen²⁾ wird es aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es erst beim Erwärmen zerstört.

¹⁾ Baumann, diese Berichte XIX, 2808.

²⁾ Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 137.

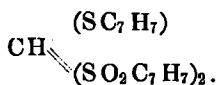
Das Benzylidendiphenylsulfon wurde ferner dargestellt durch Oxydation des Phenylmercaptals von Benzaldehyd und die Identität dieses Disulfones mit dem oben beschriebenen festgestellt.

Die Einwirkung des Aethylmercaptans auf Benzotrichlorid bei Gegenwart von Alkali verläuft ebenso wie die des Phenylmercaptans. Aus dem Oxydationsproducte des dabei erhaltenen Oeles wurde nur Benzylidendiäthylsulfon, $C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$, erhalten, welches bei 133° schmilzt, aus Chloroform in glasglänzenden Tafeln krystallisirt, und in jeder Hinsicht mit dem von Fromm¹⁾ durch Oxydation des Benzylidenäthylmercaptals gewonnenen Disulfon identisch sich erwies.

Die früher beschriebenen Versuche zeigen, dass die Oxydation der Orthothioameisensäureäther anders verläuft als die der Orthothioessigsäureäther; letztere werden direct zu Trisulfonsulfiden, wenn Phenylgruppen vorhanden sind, — zu Disulfonen, wenn Aethylgruppen vorhanden sind.

Unter diesen Umständen musste es von Interesse sein, die Untersuchungen auch auf Derivate des Benzylmercaptans auszudehnen. Zu dem Zwecke wurde zunächst nach den Angaben von Dennstedt²⁾ der Orthothiobenzylameisenäther dargestellt.

Bei der Oxydation dieses Körpers, welcher in der gleichen Weise, wie früher beschrieben, ausgeführt wurde, erhielt ich zwei gut krystallisirende Producte, welche durch fractionirtes Lösen in Chloroform von einander getrennt werden konnten: das Dibenzylsulfonmethan $CH_2(SO_2C_7H_7)_2$ und das Dibenzylsulfonthiobenzylmethan:



Ersteres wird von Chloroform leicht gelöst und durch Zusatz von Aether wieder ausgeschieden; so gereinigt stellt es ein weisses amorphes Pulver dar vom Schmelzpunkt 207.5° .

Analyse:

- I. 0.251 g Substanz gaben 0.5133 g Kohlensäure = 55.77 pCt. Kohlenstoff und 0.114 g Wasser = 5.05 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.0895 g Substanz gaben 0.1352 g Baryumsulfat = 20.27 pCt. Schwefel.

	Ber. für $CH_2(SO_2C_7H_7)_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	55.50	55.77	—	»
H	4.90	5.05	—	»
S	19.85	—	20.27	»
O	19.76	—	—	»
	100.00			

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 156.

²⁾ Diese Berichte XI, 2265.

Das Dibenzylsulfonmethan ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und in wässriger Natronlauge schwer löslich, leicht dagegen in alkoholischer Natronlauge, in Chloroform und in Eisessig. Es ist identisch mit dem Oxydationsproduct des Methylenbenzylmercaptals, $\text{CH}_2(\text{SC}_7\text{H}_7)_2$, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde.

Der in Chloroform schwer lösliche Theil des Oxydationsproductes stellt, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 214° dar, deren Analyse Werthe lieferte, welche

dem Dibenzylsulfonthiobenzylmethan, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{SC}_7\text{H}_7 \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 \end{array}$ nahe kommen.

- I. 0.1305 g Substanz gaben 0.0622 g Wasser = 5.27 pCt. Wasserstoff und 27.99 g Kohlensäure = 58.53 pCt. Kohlenstoff.
 II. 0.0673 g Substanz gaben 0.104 g Baryumsulfat = 21.23 pCt. Schwefel.
 III. 0.0878 g Substanz gaben 0.1359 g Baryumsulfat = 21.27 pCt. Schwefel.

Ber. für $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup (\text{SC}_7\text{H}_7) \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 \end{array}$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C	59.16	58.53	—	—
H	4.95	5.27	—	—
S	21.53	—	21.23	21.27
O	14.36	—	—	—
	100.00			

Die gefundenen niedrigen Werthe für Kohlenstoff und Schwefel sprechen dafür, dass die Substanz nicht ganz frei war von Disulfon, dessen vollständige Entfernung nicht erreicht werden konnte.

Das Disulfonsulfid ist in Eisessig leicht löslich; weniger gut in Chloroform, wässriger Natronlauge und heissem Alkohol.

Die sauren Eigenschaften sind demnach gegenüber dem Diphenylsulfonthiophenylmethan: $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup (\text{SC}_6\text{H}_5) \quad ^1) \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$ und dem Diäthylsulfon-

thiophenylmethan: $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup (\text{SC}_6\text{H}_5) \quad ^2) \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ stark abgeschwächt. Durch Kochen

mit alkoholischer Natronlauge, ferner durch concentrirte Schwefelsäure, wird es ebenso wie diese zersetzt. Versuche, durch alkalische Oxydation das Disulfonsulfid in Trisulfon überzuführen, schlugen fehl.

Schwieriger als die Darstellung des Orthothioameisensäurebenzyläthers gelangtete sich die des Orthothioessigsäurebenzyläthers.

¹⁾ Laves, diese Berichte XXIII, 1416.

²⁾ Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 156.

Die besten Ausbeuten werden auf die Weise erhalten, dass 3 Mol. Benzylmercaptan, in überschüssiger 20procentiger Natronlauge gelöst, mit 2 Mol. Methylchloroform in Druckflaschen 5 Tage lang auf 115° erhitzt werden. Das Reactionsproduct, ein braunes Oel, wird in heissem Alkohol, dem 5 pCt. Benzol zugesetzt sind, gelöst und mehrmals mit Thierkohle ausgekocht. Bei langsamem Verdunstenlassen des Lösungsmittels, am besten in Winterkälte, scheiden sich weisse, glasglänzende Krystalle vom Schmp. 46° aus, deren Analyse folgende Werthe lieferte:

- I. 0.1606 g Substanz gaben 0.4118 g Kohlensäure = 69.75 pCt. Kohlenstoff und 0.0938 g Wasser = 6.46 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1075 g Substanz gaben 0.189 g Baryumsulfat = 24.15 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\text{C}_7\text{H}_7)_3$	I.	II.
C	69.68	69.75	— pCt.
H	6.07	6.46	— „
S	24.25	—	24.15 „
	<hr/> 100.00		

Der Körper löst sich leicht in Chloroform, Aether und Benzol, weniger gut in Alkohol. Gegen Alkalien und verdünnte Säuren ist er selbst in der Wärme sehr beständig; durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wird er vollständig zersetzt, durch Salzsäure gespalten.

Durch Oxydation des in wenig Benzol gelösten Aethers vermittelt Permanganat und Schwefelsäure erhält man ein in Alkalien unlösliches weisses Pulver, welches ein Gemenge darstellt. Extrahirt man dasselbe mit warmem Alkohol, so geht das Sulfonsulfid $\text{CS}_3\text{CH} < \begin{matrix} \text{S C}_7\text{H}_7 \\ \text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$ nebst etwas Trisulfon in Lösung; dem Rückstande lässt sich mit Eisessig die Hauptmenge des Trisulfons entziehen, während eine manganhaltige Substanz zurückbleibt, welche in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Das Tribenzylsulfonmethylmethan,
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_3$,

bildet den wesentlichsten Theil des Reactionsproductes, wenn reines Ausgangsmaterial verwandt wird. Rehufs Reindarstellung fällt man das Trisulfon aus Eisessiglösung durch Zusatz von viel Wasser, wäscht mit Alkohol aus und krystallisirt aus Chloroform um; so gereinigt erhält man den Körper in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 218°.

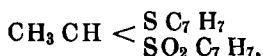
Analyse:

- I. 0.31305 Substanz gaben 0.6407 Kohlensäure = 55.9 pCt. Kohlenstoff
 „ „ „ 0.1483 Wasser = 5.26 „ Wasserstoff.
 II. 0.1604 „ „ 0.2302 Baryumsulf. = 19.7 „ Schwefel.

Berechnet für $\text{CH}_3 \text{C} (\text{SO}_2 \text{C}_7 \text{H}_7)_3$	Gefunden	
	I.	II.
C · 56.1	55.9	— pCt.
H 4.9	5.26	— »
S 19.56	—	19.7 »
O 19.45	—	— »
100.00		

Das Trisulfon ist in Chloroform und in heissem Alkohol etwas löslich, leichter in Eisessig und heissem Chloroform; von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es beim Erwärmen zerstört.

Benzylsulfonthiobenzylmethan,



findet sich im Reactionsgemisch in erheblichen Mengen nur bei Oxydation von unreinem Aether, zumal des nicht krystallisirten. Gewonnen wird es durch Extrahiren des Oxydationsproductes mit Alkohol, gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben; weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 151° , die durch conc. Schwefelsäure und Salpetersäure sofort zersetzt werden, in Aether, Benzol und in Alkalien unlöslich, in Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich sind.

Analyse:

I. 0.2507	Substanz gaben	0.574	Kohlensäure =	62.39 pCt	Kohlenstoff
«	«	« 0.133	Wasser =	5.95 «	Wasserstoff.
II. 0.1305	«	« 0.1957	Baryumsulf.	= 20.6 «	Schwefel.

Ber. für $\text{CH}_3 \text{CH} < \begin{matrix} \text{SS}_7 \text{H}_7 \\ \text{SO}_2 \text{C}_7 \text{H}_7 \end{matrix}$	Gefunden	
	I.	II.
C 62.69	62.39	— pCt.
H 5.9	5.95	— »
S 20.95	—	20.6 »
O 10.46	—	— »
100.00		

Bemerkenswerthe Unterschiede gegenüber dem Phenyl- und Aethylmercaptan ergeben sich somit bei Benzylmercaptan insofern, als durch Oxydation des Orthothioameisensäureäthers des letzteren Disulfon und Disulfonsulfid resultirt, ersteres wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung des letzteren. Diese Körper sind weniger sauer als die entsprechenden, welche Aethyl- resp. Phenylsulfongruppen enthalten

Die Oxydation des Orthothiobenzylessigsäureäthers führt zwar auch zu Trisulfon, doch zugleich zu Nebenproducten, welche bei den andern Orthothioessigsäureäthern nicht gebildet wurden.

Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf Benzylmercaptan und Natronlauge führte ebenfalls zu einem zähen, braunen Oel, in welchem Orthothiobenzoessäurebenzyläther vorhanden sein musste, da das Oxydationsproduct Trisulfon enthielt; die Reindarstellung des Aethers gelang nicht.

Das Oxydationsproduct dieses Oeles wurde mit kaltem Alkohol und mit Aether häufig extrahirt, der Rückstand sodann mit schwach weingeistiger Natronlauge gekocht. Hierbei ging Benzylidendibenzylsulfon $C_6H_5CH(SO_2C_7H_7)_2$ in Lösung, welches bei 213° schmilzt; der Schwefelgehalt betrug 16.32 pCt. (berechnet: 16.05 pCt.).

Ein Theil des Rückstandes wurde von der weingeistigen Natronlauge nicht gelöst; dagegen löste er sich in Chloroform. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich feine Nadeln aus vom Schmelzpunkt 207° , deren Analyse dem Benzenyltribenzylsulfon entsprach:

I.	0.2361	Substanz gaben	0.101	Wasser	=	5.1	pCt. Wasserstoff
	«	«	«	0.5233	Kohlensäure	=	60.4 « Kohlenstoff.
II.	0.118	«	«	0.1465	Baryumsulfat	=	17.05 « Schwefel.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_6H_5C(SO_2C_7H_7)_2$	I.	II.	
C	60.6	60.4	—	pCt.
H	4.75	5.1	—	»
S	17.35	—	17.05	»
O	17.33	—	—	»
	<hr/>			
	100.00			

Die Ausbeuten an Trisulfon sind nur sehr gering, weit geringer als die an Disulfon.

Das Trisulfon löst sich in Eisessig und in Chloroform, in allen anderen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich.

Gegen Säuren und Alkalien ist es sehr beständig; conc. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken erst beim Erwärmen zerstörend ein.

Laboratorium des Prof. Baumann, Freiburg i. B.